

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-170112

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

B 2 2 F 9/24

識別記号

庁内整理番号

Z

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-333547

(22) 出願日 平成6年(1994)12月16日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年7月28日～7月29日、社団法人日本セラミックス協会主催の「第10回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 第12回基礎科学部会関東地区懇話会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 車 声雷

神奈川県横浜市緑区しらとり台3-31竹岡荘A-201

(72) 発明者 桜井 修

埼玉県大宮市南中丸849-12

(72) 発明者 篠崎 和夫

東京都稲城市大丸13-6

(72) 発明者 水谷 惟恭

東京都品川区荏原7-16-12

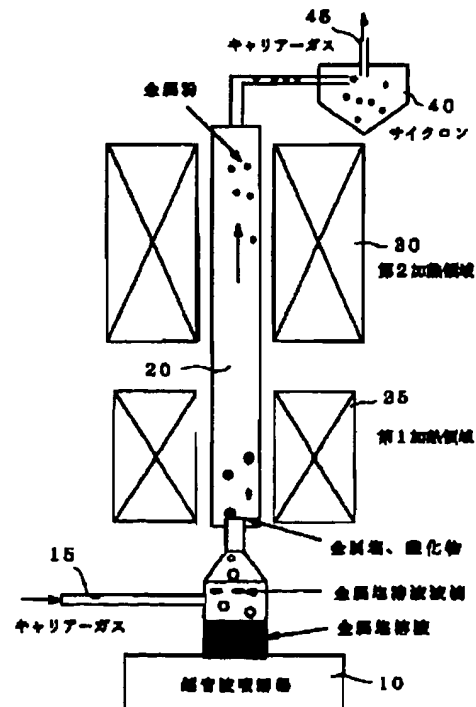
(74) 代理人 弁理士 嶋田 朝雄

(54) 【発明の名称】 金属粉末の噴霧熱分解製造方法および装置

(57) 【要約】

【目的】 安価なコストで噴霧熱分解法により金属粉末の製造方法を提供する。

【構成】 1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、その液滴を乾燥させて前駆体を形成し、この前駆体を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、その酸化物の分解温度より高く、かつ金属の融点より低い温度で加熱する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、該酸化物の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項2】 金属同士で合金を形成する2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には該酸化物の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項3】 1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を形成するように加熱し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、該酸化物の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項4】 金属同士で合金を形成する2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を形成するように加熱し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には該酸化物の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項5】 金属粉末が、球状の形状をもつ請求項1～4に記載の金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項6】 1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、該酸化物の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱するために、液滴から球状の前駆体を形成する第1加熱領域と、該前駆体を熱分解する第2加熱領域とを有する噴霧熱分解金属粉末製造装置。

【請求項7】 金属同士で合金を形成する2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には該酸化物の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱するために、液滴から球状の前駆体を形成する第1加熱領域と、該前駆体を熱分解する第2加熱領域とを有する噴霧熱分解金属粉末製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属粉末の製造方法、特に積層コンデンサ内部電極用に有用な金属粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品の軽薄短小化が進み、チップ部

品であるMLCC (Multi Layered Ceramic Capacitor) も小型化、高容量化の進歩がますます要求されている。MLCCの小型化と高容量化のもっとも効果的な手段は内部電極と誘電体層を薄くして多層化をはかることである。MLCCはチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 等で代表される誘電体粉末とポリビニルブチラル等の有機バインダーとからなる誘電体グリーンシートに、Pd、Ag、Pd-Ag、Ni等の金属粉を含むペーストを印刷し、乾燥して、内部電極が交互に重なるように積層し、熱圧着した後に、切断し、脱バインダーしつつ、内部電極と誘電体を焼結させるために約1300℃程度の温度で焼成され、ついで銀 (Ag) 等の外部電極を形成して製造される。前記のように金属粉末を含むペーストは、セルロース系樹脂やアクリル系樹脂を主成分とし、溶剤としてトリメチルベンゼンを使用し、タービネオール等の有機バインダー成分を含み、スリーロールミルによって混練し混合分散することにより製造される。【0003】このようなペーストに使用される金属粉末

には、以下のような特性が要求されている。  
(1) 分散性が高く、凝集性がなく、金属粉の粒子径が0.1ミクロンから1ミクロン程度で、粗大粒子が存在しないこと。

これは、内部電極層は通常1～2ミクロンであるため、1ミクロン以上の粒子があると、電極層が不均一になり導通不良になったり、積層工程で上下の内部電極層が誘電体シートを貫通し、絶縁不良を起こすからである。

(2) 表面が滑らかで球状であること。

この条件は、内部電極印刷膜の密度を高くするために必要である。表面に凹凸がある場合、印刷膜の金属粉の充填性が悪くなる。このため、焼結時の収縮が大きくなり、誘電体層と電極層間の応力が発生し、デラミネーションと呼ばれる層間剥離現象を起こしやすい。

(3) 結晶性が高いこと。

結晶性が低いと、活性が高いため、脱バインダー工程で金属粉が容易に酸化され、膨張を引き起こしたり、焼結速度が早いため、急激な収縮を引き起こし、層間剥離現象を起こしやすくなる。

【0004】以上のような特性をもたらし金属粉末の製造方法として、噴霧熱分解法によって金属粉を製造する方法が特公昭63-31522号公報に開示されている。ここでは、図2に示すように、噴霧熱分解装置が、超音波噴霧器10と、加熱域配管20と、加熱装置30と、サイクロン40を有し、超音波噴霧器10にはキャリアガス導入配管15が接続され、サイクロン40にはキャリアガス排出管45が接続している。当該装置において、1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、その液滴を該金属塩の分解温度より高く、かつ金属の融点より高い温度で加熱して該金属塩を分解する。

【0005】しかし、この方法においては、以下のような問題がある。すなわち、加熱温度をその金属の融点よ

3

り高くする必要があるため、きわめて装置コスト、製造コストが高くなる。例えばPd粉やNi粉を合成する場合、融点より高い温度に加熱すると、1550℃以上の加熱に耐えられる装置が必要となる。電気管状炉中で噴霧熱分解を行うとすると、発熱体はSiCなどの安価なものは使用できず、他の高価な発熱体を使用しなければならない。また炉心管もムライトなど安価なものでは適応できず、ジルコニア管、高純度アルミナ管等を使用せざるを得ない。また高温にするため電力量も大きくなる。このような理由から加熱温度を下げて、上記特性を満足

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、安価なコストで噴霧熱分解法により金属粉末の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を加熱により形成し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱する。また、本発明の別の態様では、金属同士で合金を形成する2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を加熱により形成し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱する。さらに、本発明による噴霧熱分解金属粉末製造装置は、上記の加熱を行う加熱装置が、前記液滴から球状の前駆体を形成する第1加熱領域と、該前駆体を熱分解する第2加熱領域とを有する。

【0008】

【作用】本発明の噴霧熱分解金属粉末製造において、基本単位となる2つの加熱領域の第1加熱領域は、金属塩によって100～600℃の範囲に温度設定され、球状の液滴をその形を崩さずに球状の溶質にする。この球状の溶質を球状の前駆体と呼称する。また、第2加熱領域は、第1加熱領域で生成された球状の溶質すなわち前駆体を熱分解して球状の金属粉とする。第1加熱領域と第2加熱領域は、例えば管状炉で一体構造とするのが好ましいが、別体構造でもよい。金属塩としては加熱分解による金属粉が生成するものであればいかなる金属塩であっても良い。例えば単体であればPt、Pd、Ag、Au、Ni、Cu、W、Al、Mo等の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、炭酸塩、金属アルコール等が挙げられる。単一金属については、異なる複数の塩を混合しても良い。また合金粉を作る場合には、2種以上の金属塩を用いることができる。

【0009】次にこれらの金属塩を水、アルコール、アセトンなどに溶解させて溶液化させる。この場合、溶液になればいかなる溶媒でも使用可能である。これら金属

4

塩溶液は、噴霧機によって液滴にする。この場合、噴霧器としては2流体ノズルや超音波噴霧器などを使用することができる。本発明では、噴霧した液滴は、金属塩の分解温度より高く、金属の融点より低い温度で加熱することを特徴とする。特公昭63-31522号公報によれば、金属の融点より低い温度であると、球状粉末ができず、密度も低い物しかできないとの記載がある。しかし、本発明のように、例えば管状炉において加熱領域に2つ以上の温度領域を形成し、適当な温度設定を行えば、球状で密度の高い粉末は生成できる。すなわち、第1加熱領域では、噴霧した金属塩溶液の液滴の形を崩さないような条件で、まず乾燥を行って前駆体、すなわち、球状の金属酸化物、あるいは球状の金属塩粉末、あるいは金属塩と金属酸化物の球状の混合粉末、あるいは金属と金属塩の球状の混合粉末、あるいは金属と金属酸化物の球状の混合粉末、あるいは金属、金属塩、金属酸化物の球状の混合粉末を形成する。

【0010】第1加熱領域の温度設定は、例えば金属塩が $Yc(Pd(NH_3)_4Cl_2)$ のアンモニア水溶液)の場合は、450～550℃が好ましく、金属塩が硝酸パラジウム( $Pd(NO_3)_2$ )の場合は、100～300℃が好ましい。次に、これらの前駆体を、引き続き金属塩から金属への熱分解温度以上、あるいは金属酸化物から金属の分解温度以上で、かつ金属の融点以下に温度設定した第2加熱領域に通過させて、熱分解することで、初期の液滴と相似形の球状金属粉末を得る。

【0011】前記前駆体は、次のように形成されと考えられる。第1加熱領域に液滴が入ると、原料溶液すなわち液滴中の溶媒部分が蒸発して溶質の濃縮が起こる。このプロセスには、液滴の表面付近の溶媒が蒸発する期間と、これに続いて内部の溶媒が拡散して表面から蒸発する期間がある。初期には、表面付近への溶媒の移動と共に液滴中の局所的な過飽和領域で生成した微細な溶質の固体粒子も表面へ移動する。また、液滴は熱風中では自転しているので、表面層を形成しやすい。この表面層の溶媒が蒸発し終わると、あるいは蒸発が少なくなると、表面の過飽和領域の生成と固体粒子の表面への移動により表面固体層を形成するので、もはや内部に移動しにくくなる。溶媒の蒸発が少なくなると、あるいは蒸発が終わると、液滴収縮も小さくなり、蒸発潜熱が減少するので、液滴の温度は上昇する。この時、内部溶媒の蒸発速度が、表面固体層中を通過して外部に放出される速度より大きいと、内部の圧力が高くなり、表面固体層の弱い部分を破って蒸気が逃げ、大きな貫通孔を持った中空状の粒子となる。また、析出した固体の熱分解時に多量のガスが生じると、ガス圧によって細かく砕けてしまう場合もある。従って、球状で緻密な粉末を作るためには、可能な限り低温で溶媒をゆっくり蒸発させることが必要である。

【0012】溶媒が蒸発した溶質からなる粒子は、さら

に第2加熱領域に移動すると、溶質が熱分解をおこし、より安定な金属酸化物あるいは金属となる。この時も、多量のガスが発生する場合は、分解ガスによって粒子が砕ける場合がある。本発明においては、加熱時の雰囲気はその金属塩の分解挙動、金属の酸化性、還元性等を考慮することにより適時選択することができる。最終的に得られる球状の金属粉末の粒径は、金属塩濃度、溶媒の種類、噴霧方法、噴霧速度、加熱温度等の条件を適時選択することにより容易にコントロールすることができる。

#### 【0013】

【実施例】本発明の金属粉末の噴霧熱分解製造装置および方法について図面に基づき説明する。図1は、金属塩溶液の噴霧熱分解金属粉末製造装置の一例を示す。当該噴霧熱分解金属粉末製造装置は、超音波噴霧器10、加熱配管20、およびサイクロン40を有し、加熱配管20の周囲に、第1加熱装置（領域）25および第2加熱装置（領域）30が配置されている。第1加熱領域25および第2加熱領域は、管状炉で一体の熱分解装置として構成されている。このため、第1加熱領域25と第2加熱領域30の間には、図示しないが、相互の熱影響を遮断する手段が設けられている。さらに、超音波噴霧器10には、キャリアガス導入配管15が接続し、サイクロン40にはキャリアガス排出配管45が接続している。金属塩溶液は溶液タンクから導入配管15より超音波噴霧器10に送られ、液滴化された後、気流と共に第1加熱領域に送られる。第1加熱領域は第2加熱領域と共にセラミック製管状炉で構成される。第1加熱領域は、液滴を球状に保ちながら溶媒を乾燥させ、球状の金属塩粉末あるいは金属酸化物粉末を形成する温度に設定され、そして第2加熱領域は、これらの球状の金属塩粉末あるいは金属酸化物粉末を球状金属粉末に分解させる温度に設定されるように構成されている。それぞれの温度領域は温度調整器により自在に設定でき、液滴の球状を崩さないような温度に設定することができる。第2加熱領域の出口から気流と共に出てきた球状粉末はサイクロン40によって捕集する。

#### 【0014】（実施例1）

【製造方法】硝酸パラジウム0.5モルを0.5リットルの水に溶解したパラジウム塩溶液を作成した。ついで、この溶液を超音波噴霧器を用いて霧化し、生成した液滴を、窒素ガス気流によって、図1に記載した熱分解装置に通過させ、粉末を得た。加熱温度は第1加熱領域で300℃、第2加熱領域で1090℃である。

【評価法】粉末形状および粒径はSEMによって観察した。また粉末の定性は粉末X線回折装置を用いた。

【結果】SEMによれば平均粒径0.9ミクロンの表面が平滑な分散性に優れた球状の粉末であった。またX線回折によれば、この粉末はPdのみで構成されているこ

とが判明した。

【0015】（実施例2）硝酸パラジウム0.35モルと硝酸銀0.15モルを0.5リットルの水に溶解したパラジウム-銀塩溶液を作製した。以下、実施例1の方法と全く同様な方法で、粉末を製造した。SEM観察によれば、平均粒径1ミクロンの表面が平滑な球状の分散性に優れた粉末であり、またX線回折によれば、この粉末はPd/Ag比が70/30の合金粉末であることが判明した。

10 【0016】（実施例3）1.3mol/lのPd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>アンモニア水溶液（NH<sub>3</sub> 3.6mol/l）を用い、この溶液を純水で希釈してPd濃度が0.94mol/lの溶液を調整した。熱分解装置の温度設定は第1加熱領域で25℃、第2加熱領域で1000℃とした以外は実施例1と同様な方法で粉末を製造した。SEMによれば平均粒径1ミクロンの表面が平滑な角球状の粉末であった。またX線回折によればこの粉末はPdのみで構成されていることが判明した。

20 【0017】（実施例4）第1加熱領域における加熱温度を250℃とした以外は、実施例1と同様に実施した結果、実施例1と同様の結果を得た。

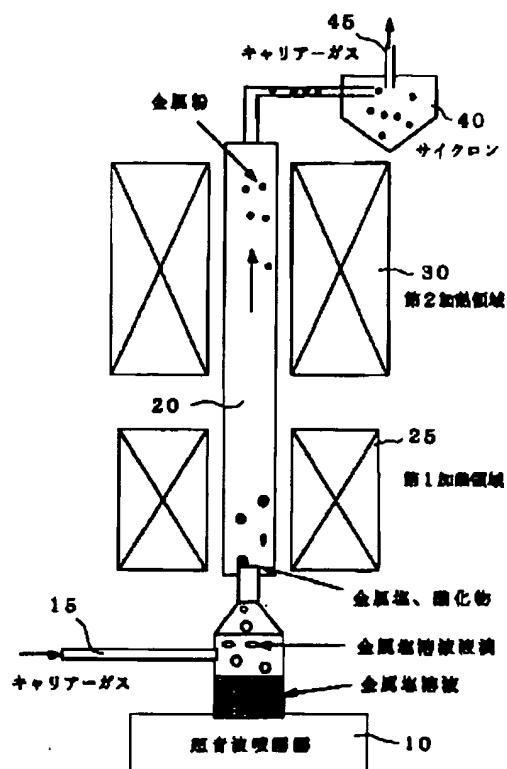
【0018】（比較例1）硝酸パラジウム0.5モルを0.5リットルの水に溶解したパラジウム塩溶液を作成した。ついで、この溶液を超音波噴霧器を用いて霧化し、生成した液滴を、窒素ガス気流によって、図2に記載した熱分解装置に通過させて粉末を得た。この装置は、加熱領域を1つしか持たない以外は、実施例1の装置と同等である。なお、温度設定は1090℃とした。SEM観察によれば、得られた粉末は平均粒径0.7ミクロンの球状粉末であるが、1ミクロン以上の粗大な、多数の中空体粒子や、表面が凹凸な微細な角状粒子が混在していた。このため粒度分布が広がり、分散性が劣る粉末であった。これは、加熱領域が1つしかないため、球状の液滴の形のまま、熱分解が行われなかったためと思われる。

【0019】（比較例2）熱分解装置の温度設定を第1加熱領域で250℃、第2加熱領域で800℃と設定した以外は、実施例1と同様な方法で、粉末を合成した。得られた粉末は、表面が滑らかな分散性に優れた球状粉末であった。しかしX線回折によれば、この粉末はPdOであることが判明した。この理由は第2加熱領域の温度が酸化物の分解温度未満であったためである。

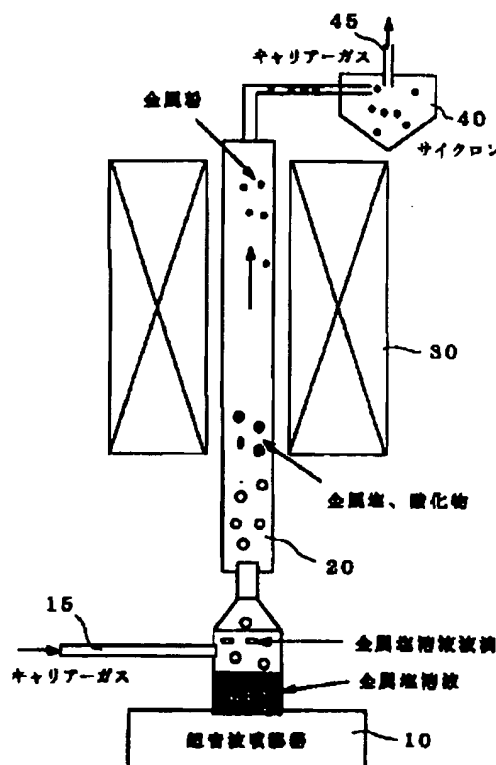
#### 【0020】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、金属の融点以下でも、分散性にすぐれた球状の金属粉末を製造できる。このため、低コストで製造可能となり、MLCC内部電極の金属粉末製造法として最適である。

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年4月4日

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による噴霧熱分解金属粉末製造装置の一実施例を示す概略説明図である。

【図2】従来の噴霧熱分解装置を示す概略説明図であ

る。

## 【符号の説明】

- 10 超音波噴霧器
- 15 導入配管
- 20 加熱域配管
- 25 第1加熱領域
- 30 第2加熱領域
- 40 サイクロン
- 45 キャリアーガス排出管

AND MAY CL AIN EPJ  
WE RECOMMEND IT ONLY FOR A SCANNING TOOL  
FOR INFORMATION.

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)

(11) 【公開番号】特開平 8 - 170112

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 8 - 170112

(43) 【公開日】平成 8 年 (1996) 7 月 2 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 8 year (1996) July 2 day

(54) 【発明の名称】金属粉末の噴霧熱分解製造方法および装置

(54) [Title of Invention] spray pyrolysis production method and equipment of metal powder

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

B22F 9/24 Z

B22F 9/24 Z

【審査請求】未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】7

[Number of Claims] 7

【出願形態】FD

[Form of Application] FD

【全頁数】5

[Number of Pages in Document] 5

(21) 【出願番号】特願平 6 - 333547

(21) [Application Number] Patent application Hei 6 - 333547

(22) 【出願日】平成 6 年 (1994) 12 月 16 日

(22) [Application Date] Heisei 6 year (1994) December 16 day

【新規性喪失の例外の表示】特許法第 30 条第 1 項適用申請有り 平成 6 年 7 月 28 日～7 月 29 日、社団法人日本セラミックス協会主催の「第 10 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 第 12 回基礎科学部会関東地区懇話会」において文書をもって発表

[Permission of Grace Period] There is a Japan Patent Law Article 30 Section 1 application application, with the manuscript Heisei 6 year July 28 day to July 29 day, in the " 10th Ceramic Society of Japan Kanto District Research Presentation 12th basic research subcommittee Kanto district discussion meeting " of the Ceramic Society of Japan sponsorship announcement

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】000183303

[Applicant Code] 000183303

【氏名又は名称】住友金属鉱山株式会社

[Name] Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

【住所又は居所】東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号

[Address] Tokyo Minato-ku Shimbashi 5 Chome 11-3 number

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】早 声雷

[Name] Kuruma 声雷

【住所又は居所】神奈川県横浜市緑区しらとり台 3-31 竹岡荘 A-201

[Address] Kanagawa Prefecture Yokohama City Midori-ku Shiratoridai 3-31 Takeokaso A-201

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】桜井 修

[Name] Sakurai Osamu

【住所又は居所】埼玉県大宮市南中丸 849-12

(72) 【発明者】

【氏名】 篠崎 和夫

【住所又は居所】東京都稲城市大丸 13-6

(72) 【発明者】

【氏名】 水谷 惟恭

【住所又は居所】東京都品川区荏原 7-16-12

(74) 【代理人】

【弁護士】

【氏名又は名称】 鴨田 朝雄

(57) 【要約】

【目的】 安価なコストで噴霧熱分解法により金属粉末の製造方法を提供する。

【構成】 1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、その液滴を乾燥させて前駆体を形成し、この前駆体を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、その酸化物の分解温度より高く、かつ金属の融点より低い温度で加熱する。

[Address] Saitama Prefecture Omiya City Minami Nakamura 849-12

(72) [Inventor]

[Name] Shinozaki Kazuo

[Address] Tokyo Inagi City Omaru 13-6

(72) [Inventor]

[Name] Mizutani Nobuyasu

[Address] Tokyo Shinagawa-ku Ebara 7-16-12

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

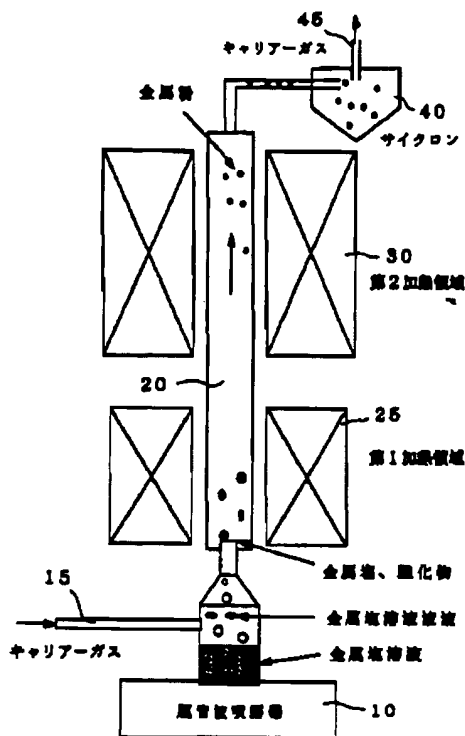
[Patent Attorney]

[Name] Kamoda Tomoo

(57) [Abstract]

[Objective] The production method of the metal powder is offered with the inexpensive cost with the spray pyrolysis method.

[Constitution] The atomization doing the solution which includes the metal salt above the 1 kind, it makes the droplet, dries the droplet and forms the precursor, this precursor is higher in addition when the oxide is formed, it is higher at the same time from the melting point of the metal heats than the decomposition temperature of the said metal salt, than the decomposition temperature of the oxide, with the low



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、該酸化物の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項2】 金属同士で合金を形成する2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には該酸化物の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項3】 1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を形成するように加熱し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、該酸化物の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

temperature .

## 【Claim(s)]

[Claim 1] The atomization doing the solution which includes the metal salt above the 1 kind , it designates that it heats with the low temperature as feature from the melting point of the metal where it makes the droplet , the said droplet it is higher than the decomposition temperature of the said metal salt , in addition when the oxide is formed, is higher than the decomposition temperature of the said oxide , at the same time forms the said metal salt , the spray pyrolysis production method of the metal powder .

[Claim 2] The atomization doing the solution which includes the metal salt of the 2 kinds or more which forms the alloy with the metal it makes the droplet , the said droplet is higher in addition when the oxide is formed, it is higher at the same time it designates than the decomposition temperature of the said metal salt , than the decomposition temperature of the said oxide , that it heats with the low temperature as feature from the melting point of the said alloy , the spray pyrolysis production method of the metal powder .

[Claim 3] The atomization doing the solution which includes the metal salt above the 1 kind in the droplet to do , In order to form the precursor of the spherical shape from the said droplet , it designates that it heats with the low temperature as feature from the melting point of the metal where it heats, the said precursor it is higher than the decomposition temperature of the



【請求項４】 金属同士で合金を形成する２種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を形成するように加熱し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には該酸化物の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱することを特徴とする金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項５】 金属粉末が、球状の形状をもつ請求項１～４に記載の金属粉末の噴霧熱分解製造方法。

【請求項６】 １種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、該酸化物の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱するために、液滴から球状の前駆体を形成する第１加熱領域と、該前駆体を熱分解する第２加熱領域とを有する噴霧熱分解金属粉末製造装置。

【請求項７】 金属同士で合金を形成する２種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には該酸化物の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱するために、液滴から球状の前駆体を形成する第１加熱領域と、該前駆体を熱分解する第２加熱領域とを有する噴霧熱分解金属粉末製造装置。

#### 【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属粉末の製造方法、特に積層コンデンサ内部電極用に有用な金属粉末の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】 電子部品の軽薄短小化が進み、チップ部品

said metal salt, in addition when the oxide is formed, is higher than the decomposition temperature of the said oxide, at the same time forms the said metal salt, the spray pyrolysis production method of the metal powder.

[Claim 4] The atomization doing the solution which includes the metal salt of the 2 kinds or more which forms the alloy with the metal in the droplet to do, In order to form the precursor of the spherical shape from the said droplet, it heats, the said precursor is higher in addition when the oxide is formed, it is higher at the same time it designates than the decomposition temperature of the said metal salt, than the decomposition temperature of the said oxide, that it heats with the low temperature as feature from the melting point of the said alloy, the spray pyrolysis production method of the metal powder.

[Claim 5] The metal powder, in the Claim 1 to 4 which has the shape of the spherical shape the the spray pyrolysis production method of the metal powder which is stated.

[Claim 6] The atomization doing the solution which includes the metal salt above the 1 kind in the droplet to do, said droplet than decomposition temperature of said metal salt high, In addition when the oxide is formed, in order to heat with the low temperature, it possesses with the first heating region which forms the precursor of the spherical shape from the droplet and the second heating region which the said precursor the thermal decomposition is done from the melting point of the metal which is higher than the decomposition temperature of the said oxide, at the same time forms the said metal salt, the spray pyrolyzed metal powder production equipment.

[Claim 7] The atomization doing the solution which includes the metal salt of the 2 kinds or more which forms the alloy with the metal in the droplet to do, The said droplet it is higher than the decomposition temperature of the said metal salt, in addition when the oxide is formed, it is higher than the decomposition temperature of the said oxide, at the same time in order to heat with the low temperature, it possesses with the first heating region which forms the precursor of the spherical shape from the droplet and the second heating region which the said precursor the thermal decomposition is done from the melting point of the said alloy, the spray pyrolyzed metal powder production equipment.

#### 【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】 This invention, the production method of the metal powder, regards the production method of the useful metal powder in the one for especially laminated condenser inner electrode.

【0002】

【Prior Art】 The trend to miniaturization of the electronic part

であるMLCC (Multi Layered Ceramic Capacitor) も小型化、高容量化の進歩がますます要求されている。MLCCの小型化と高容量化のもっとも効果的な手段は内部電極と誘電体層を薄くして多層化をはかることである。MLCCはチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 等で代表される誘電体粉末とポリビニルブチラール等の有機バインダーとからなる誘電体グリーンシートに、Pd、Ag、Pd-Ag、Ni等の金属粉を含むペーストを印刷し、乾燥して、内部電極が交互に重なるように積層し、熱圧着した後に、切断し、脱バインダーしつつ、内部電極と誘電体を焼結させるために約1300℃程度の温度で焼成され、ついで銀 (Ag) 等の外部電極を形成して製造される。前記のように金属粉末を含むペーストは、セルロース系樹脂やアクリル系樹脂を主成分とし、溶剤としてトリメチルベンゼンを使用し、ターピネオール等の有機バインダー成分を含み、スリーロールミルによって混練し混合分散することにより製造される。

【0003】このようなペーストに使用される金属粉末には、以下のような特性が要求されている。

(1) 分散性が高く、凝集性がなく、金属粉の粒子径が0.1ミクロンから1ミクロン程度で、粗大粒子が存在しないこと。

これは、内部電極層は通常1-2ミクロンであるため、1ミクロン以上の粒子があると、電極層が不均一になり導通不良になったり、積層工程で上下の内部電極層が誘電体シートを貫通し、絶縁不良を起こすからである。

(2) 表面が滑らかで球状であること。

この条件は、内部電極印刷膜の密度を高くするために必要である。表面に凹凸がある場合、印刷膜の金属粉の充填性が悪くなる。このため、焼結時の収縮が大きくなり、誘電体層と電極層間の応力が発生し、デラミネーションと呼ばれる層間剥離現象を起こしやすい。

(3) 結晶性が高いこと。

結晶性が低いと、活性が高いため、脱バインダー工程で金属粉が容易に酸化され、膨張を引き起こしたり、焼結速度が早いと、急激な収縮を引き起こし、層間剥離現象を起こしやすくなる。

【0004】以上のような特性をもたらす金属粉末の製造

advances, the MLCC (Multi Layered Ceramic Capacitor) which is a tip part progress of the miniaturization and high capacity conversion is more and more required. The miniaturization of the MLCC and most the effective means of high capacity conversion making the inside electrode and the dielectric layer thin, are to measure the multilayering. As for the MLCC becomes from the organic binder of the dielectric powder and the poly vinyl butyral etc which are represented with the barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) etc the dielectric greensheet which, Pd, Ag, While printing the paste which includes the metal powder of the Pd-Ag and the Ni etc, drying, in order for the inside electrode to be piled up alternately, the lamination doing, after the thermobonding, cutting off, the binder removal doing, in order the sintering to do the inside electrode and the dielectric the baking it is done with the temperature of the about 1300 °C extent, forms the outside electrode of the silver (Ag) etc next and is produced. The aforementioned way the paste which includes the metal powder designates the cellulosic resin and the acrylic resin as the main component, uses the trimethyl benzene as the solvent, includes the organic binder component of the terpeneol, etc the kneading does with the three-roll mill and is produced by mixing disperses.

[0003] The characteristic like the below is required to the metal powder which is used for this kind of paste.

(1) The dispersibility is high, is not a agglutination property, the particle diameter of the metal powder is the 0.1 micron to 1 micron extent, the coarse particle does not have to exist.

This, the inside electrode layer because usually it is a 1-2 micron, when there is a particle above the 1 micron, the electrode layer to become the nonuniform, it becomes the continuity defect, the inside electrode layer of the top and bottom the dielectric sheet the penetration to do with the lamination step, because the insulating poor is caused.

(2) The surface being smooth, it must be a spherical shape.

This condition is necessary in order to make the density of the inside electrode printed film high. When there is a undulation in the surface, the filling behavior of the metal powder of the printed film becomes bad. Because of this, contraction at the time of the sintering becomes large, the stress between the dielectric layer and the electrode layer occurs, the delamination phenomena which is called the delamination is easy to happen.

(3) The crystallinity must be high.

When the crystallinity is low, because the activity is high, because the metal powder the oxidation is done easily with the binder removal step, pulls up the expansion, the sintering rate is quick, it causes sudden contraction, the delamination phenomenon becomes the derrick up easy.

[0004] The method which produces the metal powder like above

方法として、噴霧熱分解法によって金属粉を製造する方法が特公昭63-31522号公報に開示されている。ここでは、図2に示すように、噴霧熱分解装置が、超音波噴霧器10と、加熱域配管20と、加熱装置30と、サイクロン40を有し、超音波噴霧器10にはキャリアガス導入配管15が接続され、サイクロン40にはキャリアガス排出管45が接続している。当該装置において、1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、その液滴を該金属塩の分解温度より高く、かつ金属の融点より高い温度で加熱して該金属塩を分解する。

【0005】しかし、この方法においては、以下のような問題がある。すなわち、加熱温度をその金属の融点より高くする必要があるため、きわめて装置コスト、製造コストが高くなる。例えばPd粉やNi粉を合成する場合、融点より高い温度に加熱すると、1550℃以上の加熱に耐えられる装置が必要となる。電気管状炉中で噴霧熱分解を行うとすると、発熱体はSiCなどの安価なものは使用できず、他の高価な発熱体を使用しなければならない。また炉心管もムライトなど安価なものでは適応できず、ジルコニア管、高純度アルミナ管等を使用せざるを得ない。また高温にするため電力量も大きくなる。このような理由から加熱温度を下げて、上記特性を満足する方法が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、安価なコストで噴霧熱分解法により金属粉末の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を加熱により形成し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱する。また、本発明の別の態様では、金属同士で合金を形成する2種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴から球状の前駆体を加熱により形成し、該前駆体を該金属塩の分解温度より高く、かつ該合金の融点より低い温度で加熱する。さらに、本発明による噴霧熱分解金属粉末製造装置は、上記の加熱を行う加熱装置が、前記液滴から球状の前駆体を形成する第1加熱領域と、該前駆体を熱分解する第2加熱領域とを有する。

as the production method of the metal powder which brings the characteristic, with the spray pyrolysis method is disclosed in the Japan Examined Patent Publication Sho 63-31522 disclosure. Here, as shown in the Drawing 2, the spray pyrolysis equipment, has the ultrasonic atomizer 10 and the heated region pipe 20 and the heater 30 and the cyclone 40, the carrier gas inlet pipe 15 is connected by the ultrasonic atomizer 10, the carrier gas exhaust pipe 45 is connected to the cyclone 40. In the this said equipment, the atomization doing the solution which includes the metal salt above the 1 kind, heating with the temperature where it makes the liquid drop, the liquid drop is higher than the decomposition temperature of the said metal salt, at the same time is higher than the melting point of the metal, the decomposition it does the said metal salt.

[0005] But, there is a problem like the below regarding this method. Because the namely, heating temperature it is necessary to make higher than the melting point of the metal, the quite equipment cost, the production cost becomes high. When the for example Pd powder and the Ni powder are synthesized, when it heats to the temperature which is higher than the melting point, the equipment which withstands heating the 1550 °C or higher becomes necessary. When we assume, that the spray pyrolysis is done in the electricity tubular furnace, as for the heat emitter not be able to use any inexpensive things of the SiC or the like, the other costly heat emitter must be used. In addition either the oven core tube not can be adapted with any mullite or the like inexpensive things, the zirconia tube and the high purity alumina tube etc must be used. In addition in order to make the high temperature, also the amount of electric power becomes large. Lowering the heating temperature from this kind of reason, the method which satisfies the above-mentioned characteristic was demanded.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention it is something which can be done in order to solve the above-mentioned problem it is something which offers the production method of the metal powder with the spray pyrolysis method with the inexpensive cost.

[0007]

[Means to Solve the Problems] From the melting point of the metal where with this invention, the atomization doing the solution which includes the metal salt above the 1 kind, it makes the droplet, it forms the precursor of the spherical shape from the said droplet with heating, the said precursor is higher than the decomposition temperature of the said metal salt, at the same time forms the said metal salt it heats with the low temperature. In addition, with another embodiment of this invention, the atomization doing the solution which includes the metal salt of the 2 kinds or more which forms the alloy with the metal it makes the droplet, it forms the precursor of the spherical shape from the said droplet with heating, than the

[0008]

【作用】本発明の噴霧熱分解金属粉末製造において、基本単位となる2つの加熱領域の第1加熱領域は、金属塩によって100～600℃の範囲に温度設定され、球状の液滴をその形を崩さずに球状の溶質にする。この球状の溶質を球状の前駆体と呼称する。また、第2加熱領域は、第1加熱領域で生成された球状の溶質すなわち前駆体を熱分解して球状の金属粉とする。第1加熱領域と第2加熱領域は、例えば管状炉で一体構造とするのが好ましいが、別体構造でもよい。金属塩としては加熱分解による金属粉が生成するものであればいかなる金属塩であっても良い。例えば単体であればPt、Pd、Ag、Au、Ni、Cu、W、Al、Mo等の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、炭酸塩、金属アルコール等が挙げられる。単一金属については、異なる複数の塩を混合しても良い。また合金粉を作る場合には、2種以上の金属塩を用いることができる。

【0009】次にこれらの金属塩を水、アルコール、アセトンなどに溶解させて溶液化させる。この場合、溶液になればいかなる溶媒でも使用可能である。これら金属塩溶液は、噴霧機によって液滴にする。この場合、噴霧器としては2流体ノズルや超音波噴霧器などを使用することができる。本発明では、噴霧した液滴は、金属塩の分解温度より高く、金属の融点より低い温度で加熱することを特徴とする。特公昭63-31522号公報によれば、金属の融点より低い温度であると、球状粉末ができず、密度も低い物しかできないとの記載がある。しかし、本発明のように、例えば管状炉において加熱領域に2つ以上の温度領域を形成し、適当な温度設定を行えば、球状で密度の高い粉末は生成できる。すなわち、第1加熱領域では、噴霧した金属塩溶液の液滴の形を崩さないような条件で、まず乾燥を行って前駆体、すなわち、球状の金属酸化物、あるいは球状の金属塩粉末、あるいは金属塩と金属酸化物の球状の混合粉末、あるいは金属と金属塩の球状の混合粉末、あるいは金属と金属酸化物の球状の混合粉末、あるいは金属、金属塩、金属酸化物の球状の混合粉末を形成する。

decomposition temperature of the said metal salt, with the low temperature the said precursor is higher at the same time from the melting point of the said alloy heats. Furthermore, as for the spray pyrolyzed metal powder production equipment due to this invention, the heater which does above-mentioned heating, has with the first heating region which forms the precursor of the spherical shape from the aforementioned droplet and the second heating region which the said precursor the thermal decomposition is done.

[0008]

[Work or Operations of the Invention] In the spray pyrolyzed metal powder production of this invention, the first heating region of the 2 heating region which becomes the basic unit the temperature setting is done in the range of the 100 to 600 °C by the metal salt, without destroying the shape, designates the liquid drop of the spherical shape as the solute of the spherical shape. The solute of this spherical shape is named the precursor of the spherical shape. In addition, the second heating region the thermal decomposition doing the solute namely the precursor of the spherical shape which is formed with the first heating region makes the metal powder of the spherical shape. As for the first heating region and the second heating region, it is desirable to make the integrated structure with the for example tubular furnace, but it is good even with the separate body structure. If it is something which the metal powder due to the thermal decomposition as the metal salt forms, it is good being whatever metal salt. If it is a for example unit, the nitrate of the Pt, the Pd, the Ag, the Au, the Ni, the Cu, the W, the Al and the Mo etc, you can list the sulfate, the chloride, the carbonate and the metal alcohol etc. Concerning the single metal, it is good mixing the salt of the multiple which differs. In addition when the alloy powder is made, it is possible to use the metal salt of the 2 kinds or more.

[0009] These metal salt are melted in the water, the alcohol and the acetone or the like next. In this case, if it becomes the solution, it is a usable any solvent. It designates these metal salt solution, as the droplet with the atomizer. In this case, it can use the 2 fluid nozzle and the ultrasonic atomizer or the like as the atomizer. With this invention, as for the droplet which the atomization is done, it is higher than the decomposition temperature of the metal salt, it designates that it heats with the low temperature as feature from the melting point of the metal. According to the Japan Examined Patent Publication Sho 63-31522 disclosure, when it is a low temperature from the melting point of the metal, the spherical shape powder is not possible, unless only those where also the density is low it is possible, there is statement. But, like this invention, if the temperature domain of the 2 or more is formed in the heating region in the for example tubular furnace and the suitable temperature setting is done, it can form the powder where the density is high with the spherical shape. With namely, first heating region, The atomization does not destroy the shape of the droplet of the metal salt solution which is done, with the

【0010】第1加熱領域の温度設定は、例えば金属塩が  $\text{Yc}(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)$  のアンモニア水溶液の場合、 $450\sim 550^\circ\text{C}$  が好ましく、金属塩が硝酸パラジウム  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  の場合は、 $100\sim 300^\circ\text{C}$  が好ましい。次に、これらの前駆体を、引き続き金属塩から金属への熱分解温度以上、あるいは金属酸化物から金属の分解温度以上で、かつ金属の融点以下に温度設定した第2加熱領域に通過させて、熱分解することで、初期の液滴と相似形の球状金属粉末を得る。

【0011】前記前駆体は、次のように形成されと考えられる。第1加熱領域に液滴が入ると、原料溶液すなわち液滴中の溶媒部分が蒸発して溶質の濃縮が起こる。このプロセスには、液滴の表面付近の溶媒が蒸発する期間と、これに続いて内部の溶媒が拡散して表面から蒸発する期間がある。初期には、表面付近への溶媒の移動と共に液滴中の局所的な過飽和領域で生成した微細な溶質の固体粒子も表面へ移動する。また、液滴は熱風中では自転しているので、表面層を形成しやすい。この表面層の溶媒が蒸発し終わると、あるいは蒸発が少なくなると、表面の過飽和領域の生成と固体粒子の表面への移動により表面固体層を形成するので、もはや内部に移動しにくくなる。溶媒の蒸発が少なくなると、あるいは蒸発が終わると、液滴収縮も小さくなり、蒸発潜熱が減少するので、液滴の温度は上昇する。この時、内部溶媒の蒸発速度が、表面固体層中を通過して外部に放出される速度より大きいと、内部の圧力が高くなり、表面固体層の弱い部分を破って蒸気が逃げ、大きな貫通孔を持った中空状の粒子となる。また、析出した固体の熱分解時に多量のガスが生じると、ガス圧によって細かく砕けてしまう場合もある。従って、球状で緻密な粉末を作るためには、可能な限り低温で溶媒をゆっくり蒸発させることが必要である。

kind of condition which, First doing the drying, the precursor, The mixed powder of the spherical shape of the mixed powder, or the metal, the metal salt and the metal oxide of the spherical shape of the mixed powder, or the metal and the metal oxide of the spherical shape of the mixed powder, or the metal and the metal salt of the spherical shape of the metal oxide of the namely, spherical shape, or the metal salt powder, or the metal salt and the metal oxide of the spherical shape is formed.

[0010] As for the temperature setting of the first heating region, when the for example metal salt is the  $\text{Yc}(\text{aqueous ammonia of Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)$ , the  $450$  to  $550^\circ\text{C}$  is desirable, when the metal salt is the palladium nitrate  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , the  $100$  to  $300^\circ\text{C}$  is desirable. Next, continuously from the metal salt from above, or the metal oxide the thermal decomposition temperature to the metal with the decomposition temperature or higher of the metal, at the same time in the melting point or lower of the metal passing these precursor, in the second heating region which the temperature setting is done, by the fact that the thermal decomposition it does, you obtain the droplet of the initial stage and the spherical shape metal powder of the analogous form.

[0011] The aforementioned precursor, the following way is thought that it is formed. When the droplet enters into the first heating region, the solvent part in the raw material solution namely the droplet doing, the evaporation concentration of the solute happens. In this process, the solvent of the surface vicinity of the droplet following this with the time which the evaporation is done, the solvent of the inside doing the diffusion, there is a time which the evaporation is done from the surface. With movement of the solvent to the surface vicinity it moves also the solid particle of the microscopic solute which is formed with the localized supersaturated domain in the droplet to the surface in the initial stage. In addition, because the droplet has done in the hot air the rotation, it is easy to form the surface layer. The solvent of this surface layer finishes doing the evaporation, or when the evaporation decreases, because the surface solid layer is formed with the formation of the supersaturated domain of the surface and the movement to the surface of the solid particle, already it becomes difficult to move to the inside. The evaporation of the solvent decreases when, or when the evaporation ends, also the droplet shrinkage to become small, because the latent heat of evaporation decreases, the temperature of the droplet rises. This time, the evaporation rate of the inside solvent, passing through the surface solid layer, when it is larger than the rate which is discharged to the outside, the pressure of the inside becomes high, tearing the part where the surface solid layer is weak, the vapor escapes, becomes the particle of the hollow which had the big pore. In addition, when the gas of the large amount occurs at the time of the thermal decomposition of the solid which the precipitation is done, when it breaks finely

【0012】溶媒が蒸発した溶質からなる粒子は、さらに第2加熱領域に移動すると、溶質が熱分解をおこし、より安定な金属酸化物あるいは金属となる。この時も、多量のガスが発生する場合は、分解ガスによって粒子が砕ける場合がある。本発明においては、加熱時の雰囲気はその金属塩の分解挙動、金属の酸化性、還元性等を考慮することにより適時選択することができる。最終的に得られる球状の金属粉末の粒径は、金属塩濃度、溶媒の種類、噴霧方法、噴霧速度、加熱温度等の条件を適時選択することにより容易にコントロールすることができる。

【0013】

【実施例】本発明の金属粉末の噴霧熱分解製造装置および方法について図面に基づき説明する。図1は、金属塩溶液の噴霧熱分解金属粉末製造装置の一例を示す。当該噴霧熱分解金属粉末製造装置は、超音波噴霧器10、加熱域配管20、およびサイクロン40を有し、加熱域配管20の周囲に、第1加熱装置（領域）25および第2加熱装置（領域）30が配置されている。第1加熱領域25および第2加熱領域は、管状炉で一体の熱分解装置として構成されている。このため、第1加熱領域25と第2加熱領域30の間には、図示しないが、相互の熱影響を遮断する手段が設けられている。さらに、超音波噴霧器10には、キャリアガス導入配管15が接続し、サイクロン40にはキャリアガス排出配管45が接続している。金属塩溶液は溶液タンクから導入配管15より超音波噴霧器10に送られ、液滴化された後、気流と共に第1加熱領域に送られる。第1加熱領域は第2加熱領域と共にセラミック製管状炉で構成される。第1加熱領域は、液滴を球状に保ちながら溶媒を乾燥させ、球状の金属塩粉末あるいは金属酸化物粉末を形成する温度に設定され、そして第2加熱領域は、これらの球状の金属塩粉末あるいは金属酸化物粉末を球状金属粉末に分解させる温度に設定されるように構成されている。それぞれの温度領域は温度調整器により自在に設定でき、液滴の球状を崩さないような温度に設定することができる。第2加熱領域の出口から気流と共に出てきた球状粉末はサイクロン40によって捕集する。

with the gas pressure, it is. Therefore, in order to make the dense powder with the spherical shape, the solvent it is necessary with the possible limit low temperature the evaporation to do slow.

[0012] The solvent as for the particle which consists of the solute which the evaporation is done, when furthermore it moves to the second heating region, the solute the thermal decomposition the derrick up, from becomes the stable metal oxide or the metal. This time, when the gas of the large amount occurs, there are times when the particle breaks with the decomposition gas. Regarding this invention, timely to select the decomposition behavior of the metal salt, by considering the oxidative and the reductivity etc of the metal it is possible the atmosphere when heating. The finally the grain size of the metal powder of the spherical shape which is obtained the control is possible easily the kinds of the metal salt concentration and the solvent, by timely selecting the condition of the atomization method, the atomization rate and the heating temperature etc.

[0013]

[Working Example(s)] Concerning the spray pyrolysis production equipment and the method of the metal powder of this invention you explain on the basis of the drawing. The Drawing 1 shows the one example of the spray pyrolyzed metal powder production equipment of the metal salt solution. The this said spray pyrolyzed metal powder production equipment, has the ultrasonic atomizer 10, the heated region pipe 20, and the cyclone 40, in the periphery of the heated region pipe 20, the first heater (region) 25 and the second heater (region) 30 are arranged. The first heating region 25 and the second heating region are formed with the tubular furnace as the thermal decomposition equipment of the one body. Because of this, the means where the not shown, the shielding does the mutual thermal effect, to between the first heating region 25 and the second heating region 30 is provided. Furthermore, the carrier gas inlet pipe 15 connects to the ultrasonic atomizer 10, the carrier gas discharge pipe 45 is connected to the cyclone 40. The metal salt solution is sent by the ultrasonic atomizer 10 from the inlet pipe 15 from the solution tank, after droplet converting, with the stream is sent to the first heating region. The first heating region with the second heating region is formed with the ceramic make tubular furnace. The first heating region, while maintaining the droplet at the spherical shape, dries the solvent, is set by the temperature which forms the metal salt powder or the metal oxide powder of the spherical shape, and the second heating region is formed, in order the metal salt powder or the metal oxide powder of these spherical shape in the spherical shape metal powder to be set to the temperature which the decomposition is done. Be able to set unrestrictedly with the temperature adjuster, to set to the kind of temperature which does not destroy the spherical shape of the droplet it is possible the respective temperature region. It collects the spherical shape powder which with the stream comes out of the outlet of the

## 【0014】(実施例1)

【製造方法】硝酸パラジウム0.5モルを0.5リットルの水に溶解したパラジウム塩溶液を作成した。ついで、この溶液を超音波噴霧器を用いて霧化し、生成した液滴を、窒素ガス気流によって、図1に記載した熱分解装置に通過させ、粉末を得た。加熱温度は第1加熱領域で300℃、第2加熱領域で1090℃である。

【評価法】粉末形状および粒径はSEMによって観察した。また粉末の定性は粉末X線回折装置を用いた。

【結果】SEMによれば平均粒径0.9ミクロンの表面が平滑な分散性に優れた球状の粉末であった。またX線回折によれば、この粉末はPdのみで構成されていることが判明した。

【0015】(実施例2) 硝酸パラジウム0.35モルと硝酸銀0.15モルを0.5リットルの水に溶解したパラジウム-銀塩溶液を作製した。以下、実施例1の方法と全く同様な方法で、粉末を製造した。SEM観察によれば、平均粒径1ミクロンの表面が平滑な球状の分散性に優れた粉末であり、またX線回折によれば、この粉末はPd/Ag比が70/30の合金粉末であることが判明した。

【0016】(実施例3) 1.3mol/lのPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>アンモニア水溶液(NH<sub>3</sub> 3.6mol/l)を用い、この溶液を純水で希釈してPd濃度が0.94mol/lの溶液を調整した。熱分解装置の温度設定は第1加熱領域で525℃、第2加熱領域で1000℃とした以外は実施例1と同様な方法で粉末を製造した。SEMによれば平均粒径1ミクロンの表面が平滑な角球状の粉末であった。またX線回折によればこの粉末はPdのみで構成されていることが判明した。

【0017】(実施例4) 第1加熱領域における加熱温度を250℃とした以外は、実施例1と同様に実施した結果、実施例1と同様の結果を得た。

【0018】(比較例1) 硝酸パラジウム0.5モルを0.5リットルの水に溶解したパラジウム塩溶液を作成した。ついで、この溶液を超音波噴霧器を用いて霧化し、生成

second heating region with the cyclone 40.

## 【0014】(Working Example 1)

【Production method】The palladium salt solution which melts the palladium nitrate 0.5 mole in the water of the 0.5 liter was drawn up. Next, it atomized this solution making use of the ultrasonic atomizer, it passed in the thermal decomposition equipment which is stated in the Drawing 1 the droplet which is formed, with the nitrogen gas stream, obtained the powder. The heating temperature with the first heating region is the 1090 °C with the 300 °C and the second heating region.

【Evaluation method】You observed the powder form and the grain size with the SEM. In addition the characterization of the powder used the powder X-ray diffraction equipment.

【Result】According to the SEM it was a powder of the spherical shape where the surface of the average particle diameter 0.9 micron is superior in the smooth dispersibility. In addition according to the X-ray diffraction, as for this powder consisting only the Pd was ascertained.

【0015】(Working Example 2) The palladium - silver salt solution which melts the palladium nitrate 0.35 mole and the silver nitrate 0.15 mole in the water of the 0.5 liter was produced. The method of the below and the Working Example 1 with the same method, the powder was produced completely. According to the SEM observation, it was a powder where the surface of the average particle diameter 1 micron is superior in the dispersibility of the smooth spherical shape, in addition according to the X-ray diffraction, as for this powder the Pd/Ag ratio being the alloy powder of the 70/30 was ascertained.

【0016】(Working Example 3) Making use of the Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> aqueous ammonia (NH<sub>3</sub> 3.6 mol/l) of the 1.3 mol/l, diluting this solution with the pure water, the Pd concentration adjusted the solution of the 0.94 mol/l. As for the temperature setting of the thermal decomposition equipment other than with the first heating region making the 1000 °C with the 525 °C and the second heating region, the powder was produced with the Working Example 1 and the same method. According to the SEM the surface of the average particle diameter 1 micron was the powder of the smooth squared sphere. In addition according to the x-ray diffraction as for this powder consisting only the Pd was ascertained.

【0017】(Working Example 4) Other than designating the heating temperature in the first heating region as the 250 °C, the result which is similar to the result and the Working Example 1 which are executed in the same way as the Working Example 1 was obtained.

【0018】(Comparative Example 1) The palladium salt solution which melts the palladium nitrate 0.5 mole in the water of the 0.5 liter was drawn up. Next, it atomized, passing in the thermal

した液滴を、窒素ガス気流によって、図2に記した熱分解装置に通過させて粉末を得た。この装置は、加熱領域を1つしか持たない以外は、実施例1の装置と同等である。なお、温度設定は1090℃とした。SEM観察によれば、得られた粉末は平均粒径0.7ミクロンの球状粉末であるが、1ミクロン以上の粗大な、多数の中空体粒子や、表面が凹凸な微細な角状粒子が混在していた。このため粒度分布が広がり、分散性が劣る粉末であった。これは、加熱領域が1つしかないため、球状の液滴の形のまま、熱分解が行われなかったためと思われる。

【0019】(比較例2) 熱分解装置の温度設定を第1加熱領域で250℃、第2加熱領域で800℃と設定した以外は、実施例1と同様な方法で、粉末を合成した。得られた粉末は、表面が滑らかな分散性に優れた球状粉末であった。しかしX線回折によれば、この粉末はPdOであることが判明した。この理由は第2加熱領域の温度が酸化物の分解温度未満であったためである。

【0020】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、金属の融点以下でも、分散性にすぐれた球状の金属粉末を製造できる。このため、低コストで製造可能となり、MLCC内部電極の金属粉末製造法として最適である。

decomposition equipment which is stated in the Drawing 2 the droplet which is formed, with the nitrogen gas stream, it obtained this solution making use of the ultrasonic atomizer, the powder. As for this equipment, other than only the one having the heating region, it is equal to the equipment of the Working Example 1. Furthermore, the temperature setting made the 1090 °C. According to the SEM observation, the powder which is obtained is the spherical shape powder of the average particle diameter 0.7 micron, but the coarse, large above the 1 micron, the multiple hollow body particle and the surface had existed together the unevenness the microscopic rectangular particle. Because of this the particle size distribution spreads, it was a powder where the dispersibility is inferior. This, because the heating region is only a one, in the form of the droplet of the spherical shape, is thought as the for the sake of the thermal decomposition was not done.

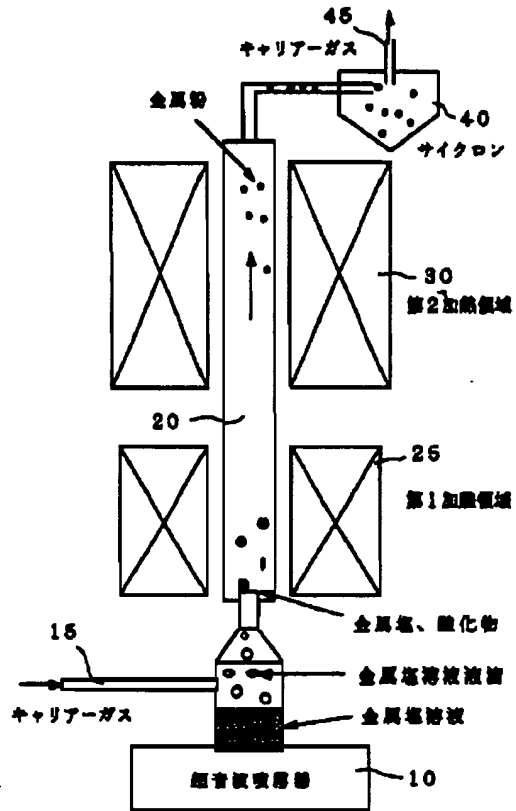
[0019] (Comparative Example 2) The temperature setting of the thermal decomposition equipment with the first heating region the 800 °C other than setting with the Working Example 1 and the same method, the powder was synthesized with the 250 °C and the second heating region. The powder which is obtained was the spherical shape powder which is superior in the dispersibility where the surface is smooth. But according to the X-ray diffraction, as for this powder being a PdO was ascertained. This reason the temperature of the second heating region was under the decomposition temperature of the oxide.

[0020]

[Effects of the Invention] Because this invention is formed like above, the metal powder of the spherical shape which is superior in the dispersibility can be produced even with the melting point or lower of the metal. Because of this, it becomes the producible with the low cost, it is a optimum as the metal powder production method of the MLCC inside electrode.

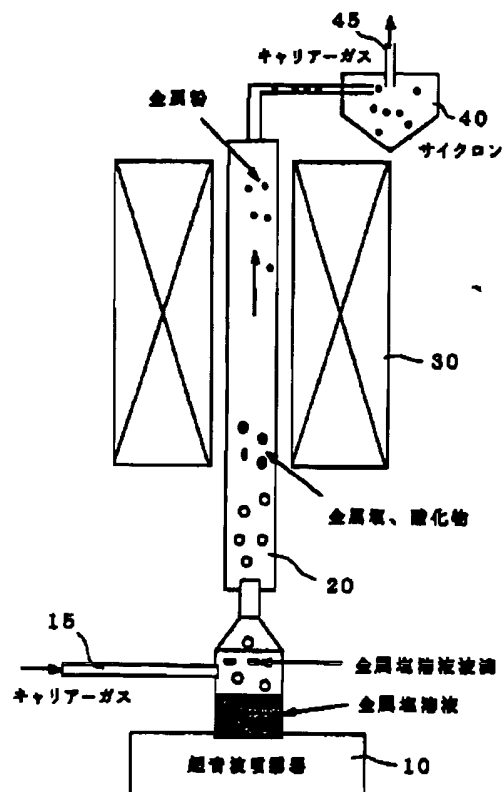


【図1】



[Figure 1]

【図2】



[Figure 2]

一【手続補正書】

【提出日】平成7年4月4日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による噴霧熱分解金属粉末製造装置の一実施例を示す概略説明図である。

【図2】従来の噴霧熱分解装置を示す概略説明図である。

< filing amendment >

[Submission Date] April 4 of Heisei 7 day

[Amendment 2]

[Section of Amendment] Bill

[Amendment Item] Brief explanation of drawings

[Amendment Method] Addition

[Content of Amendment]

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a conceptual explanatory diagram which shows the one Working Example of the spray pyrolyzed metal powder production equipment due to this invention .

[Figure 2] It is a conceptual explanatory diagram which shows the conventional spray pyrolysis equipment .

## 【符号の説明】

10 超音波噴霧器  
15 導入配管  
20 加熱域配管  
25 第1加熱領域  
30 第2加熱領域  
40 サイクロン  
45 キャリアガス排出管

## {Explanation of Reference Signs in Drawings}

10 ultrasonic atomizer  
15 inlet pipe  
20 heated region pipe  
25 first heating region  
30 second heating region  
40 cyclone  
45 carrier gas exhaust pipe

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**